

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА
НА АЛЛИЛЦИРКОНИЕВОМ ИНИЦИАТОРЕ**

Глубокоуважаемый редактор!

В настоящее время интенсивно изучается поведение π -аллильных комплексов ряда переходных металлов при полимеризации бутадиена; из соединений металлов IV группы пока исследован лишь *тристротиллитан*, который образует преимущественно 1,2-полимеры [1].

Мы исследовали полимеризацию бутадиена под действием тетрааллилциркония (ZrA_4). Инициатор получали по методике [2] взаимодействием $ZrCl_4$ с C_3H_5MgCl (гриныевский раствор высушивали в вакууме для удаления непрореагированного C_3H_5Cl) в среде сухого эфира, который затем удаляли, а ZrA_4 экстрагировали гептаном. Было найдено, что полученный инициатор вызывает полимеризацию бутадиена, хотя и с небольшой скоростью (таблица).

Полимеризация бутадиена в присутствии ZrA_4 в гептане
(Концентрация инициатора $\sim 10^{-3}$ моль/л, мономера — 2—3 моль/л)

Температура, °C	Добавка (D); мольное отношение D/ZrA_4	Выход полимера, %/сутки	Микроструктура полимера, %		
			цик-1,4	транс-1,4	1,2
20	—	0,5	62	4,5	33,5
40	—	5	60	7	33
60	—	5	52	13,5	34,5
20	C_3H_5Cl ; 40 : 1	0	—	—	—
20	Хлоранил; 1 : 1		Катализатор разложился		
20	$TiCl_4$; 8 : 1; 40 : 1		Катализатор разложился		

Гептановый раствор ZrA_4 имеет глубокую красную окраску и при комнатной температуре быстро обесцвечивается с выпадением черного осадка; в присутствии бутадиена красная окраска переходит в желтую, которая сохраняется в течение многих дней, причем полимеризация продолжается в течение всего этого периода. Измерение вязкости полимеризационной системы показывает, что молекулярный вес образующегося полимера возрастает в ходе полимеризации; это может быть вызвано как отсутствием реакций ограничения роста цепи, так и образованием поперечных связей между макромолекулами.

Типичные электроноакцепторные добавки, ускоряющие полимеризацию в присутствии других π -аллильных комплексов [1], вызывают разложение ZrA_4 (см. таблицу). Стирол и изопрен под действием ZrA_4 не полимеризуются.

Поступило в редакцию
19 V 1969

A. A. Арест-Якубович, С. С. Медведев

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 69.
- J. K. Becconsall, B. E. Job, S. O'Brien, J. Chem. Soc., 1967, 423.